

Máster en Química Aplicada

Evaluación de propiedades eléctricas en materiales con base de cemento funcionalizados

Patricia Maroñas González



FACULTAD DE
CIENCIAS

Director: María Cruz Alonso Alonso
Tutor (si distinto al director): Javier Puentes Mojica
Lugar de realización: Instituto de Ciencias de la Construcción
Eduardo Torroja/Departamento Construcción

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Definición de hormigón y su composición	4
1.2. Mortero equivalente	5
1.3. Adición de nanomateriales a los materiales de base cemento	6
1.4. Sondas de medida	9
1.5. Resistividad eléctrica	10
1.6. Piezoresistividad	11
2. OBJETIVO	12
3. METODOLOGÍA	13
3.1. Fabricación de las probetas	13
3.2. Muestras estudiadas	14
3.3. Equipamiento utilizado en el estudio	15
3.4. Procedimientos de ensayo	16
3.4.1. Medida de la resistividad eléctrica	16
3.4.2. Evaluación de la piezoresistividad	16
3.4.3. Medida de la resistividad eléctrica con variación de temperatura	18
3.4.4. Medida de la piezoresistividad a alta temperatura	19
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
4.1. Medida de la resistividad eléctrica	20
4.2. Evaluación de la piezoresistividad	21
4.3. Medida de la resistividad eléctrica con variación de temperatura	24
4.4. Medida de la piezoresistividad a alta temperatura	25
5. CONCLUSIONES	31
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

Resumen

La búsqueda de sistemas que permitan hacer un auto-diagnóstico del estado de salud estructural de las construcciones de hormigón armado a lo largo de su vida en servicio ha llevado al desarrollo de hormigones con capacidades funcionales específicas. Para lograr esta capacidad se necesitan hormigones muy resistentes, durables y que incorporen nuevas propiedades eléctricas. La utilización de nanomateriales con elevada conductividad eléctrica como adiciones al hormigón se ha visto como una alternativa efectiva para lograr esta finalidad.

La incorporación de este tipo de adiciones produce un aumento en la conductividad eléctrica e introduce propiedades piezoresistivas. La piezoresistividad es la propiedad que poseen algunos materiales en la que es posible relacionar la variación de propiedades eléctricas al someter al material a esfuerzos de deformación externos.

El objetivo de este trabajo es estudiar la posibilidad de implementar nanoadiciones de microfibras de carbono y nanotubos de carbono para incorporar una buena sensibilidad piezoresistiva al hormigón. Para ello, se realizan análisis de evaluación de propiedades eléctricas como la resistividad eléctrica y piezoresistividad a distintas temperaturas en materiales con base de cemento (morteros y hormigones). Con ello se pretende conocer la influencia de la carga y la temperatura, junto con la pérdida de agua de la microestructura, en dichas propiedades.

Los resultados obtenidos muestran que la funcionalización de materiales con base cemento mejora sus propiedades eléctricas, incorporando propiedad piezoresistiva y una mayor conductividad eléctrica, logrando mejores resultados en la adición de microfibras de carbono. Por tanto, se concluye que estas nanoadiciones son viables para proporcionar capacidad de auto-diagnóstico en materiales de base de cemento.

Abstract

The search for systems that allow a self-sensing the structural health throughout their service life of concrete constructions has led to the development of concretes with specific functional capabilities. In order to achieve this capacity, highly resistant and durable concretes with electrical properties are needed. The use of nanomaterials with high electrical conductivity as additions to concrete has been proved as an effective alternative for achieving this capacity.

The incorporation of this type of additions produces an increase in electrical conductivity and introduces piezoresistive properties. Piezoresistivity is the property provided by some materials in which it is possible to relate the variation of electrical properties by subjecting the material to external deformation stresses.

The aim of this work is to study the possibility of implementing nanoadditions of carbon microfibres and carbon nanotubes to achieve good piezoresistive sensitivity. To this end, electrical properties such as electrical resistivity and piezoresistivity at different temperatures in cement-based materials are evaluated. The aim is to determine the influence of charge and temperature, as well as the loss of water from the microstructure, on these properties.

The results obtained show that the functionalization of cement-based materials improves their electrical properties, incorporating piezoresistive sensitivity and higher electrical conductivity, providing better results in the addition of carbon microfibers. Therefore, it is concluded that these nanoadditions are suitable to provide self-diagnostic capability in cement-based materials.

1. INTRODUCCIÓN

El trabajo realizado se encuentra enmarcado dentro del proyecto europeo LORCENIS (Long Lasting Reinforced Concrete for Energy Infrastructure under Severe Operating Conditions) [1]. Los requisitos de durabilidad de las estructuras son cada vez más exigentes en el sector de la construcción, con el fin de alcanzar los retos de sostenibilidad.

Este proyecto tiene como objetivo desarrollar y demostrar el comportamiento de hormigones en ambientes que simulen las infraestructuras de transporte de energía. Estas infraestructuras para el transporte de energías renovables suelen trabajar en condiciones extremas, bien con elevadas sollicitaciones mecánicas, como el caso de los aerogeneradores, o de elevadas temperaturas en el almacenamiento de energía de centrales termosolares, a las que poder dotar de sistemas de autodiagnóstico de su comportamiento en servicio, supone un requisito adicional de gran interés. Los escenarios que se estudian en el proyecto son cuatro:

- Infraestructuras de hormigón en ambientes marinos y zonas subárticas/árticas: molinos de viento en alta mar, prospecciones petrolíferas, pilares de puentes y puertos.
- Hormigones y morteros bajo fatiga mecánica: parques eólicos y estructuras marinas “offshore”.
- Estructuras de hormigón expuestas a altas temperaturas y fatiga térmica debida a cambios bruscos de temperatura: plantas termosolares.
- Estructuras de hormigón sometidas a ataques ácidos: torres de refrigeración de centrales de carbón, geotérmicas, nucleares o plantas de biogás.

Este tipo de construcciones necesitan hormigones con elevadas exigencias mecánicas, deben ser extremadamente resistentes y con gran durabilidad. Se busca dotar a los hormigones de unas funcionalidades capaces de responder ante las condiciones extremas en servicio, con nuevas propiedades: de “auto-diagnóstico” para detectar daños mecánicos, de “auto-curado” para mejorar la calidad del hormigón, de “auto-reparación” para ser capaces de sellar fisuras para prevenir el ataque de agentes externos y de “auto-protección” contra la corrosión de armaduras.

El trabajo del presente documento se ha centrado en el caso del escenario con condiciones extremas, de alta temperatura en servicio y la capacidad de “auto-diagnóstico” de daño generado por las tensiones mecánicas a consecuencia de los gradientes térmicos. El estudio forma parte del desarrollo de hormigones que sufren fatiga térmica al que se le añaden propiedades de “auto-detección” o “auto-diagnóstico” de fallo mecánico, también conocido en inglés como self-sensing. Para lograr la funcionalización de los hormigones óptimos para esta aplicación de fatiga térmica se han incorporado microfibras y nanotubos de carbono, con ello

se busca conseguir dotar de nuevas propiedades eléctricas como mayor conductividad eléctrica a la matriz de cemento. Esta propiedad de elevada conductividad aporta capacidad de auto-diagnóstico al hormigón al transformar el material en un sensor en tiempo real frente a la acción de tensiones mecánicas por causas externas, deformaciones, fisuras y otros daños mecánicos en el hormigón o como resultado de un proceso constructivo deficiente.

1.1. Definición de hormigón y su composición.

Según la EHE-08 un hormigón es la mezcla de cemento, agua, áridos, aditivos y adicciones. En presencia de agua, el cemento se hidrata mediante una serie de reacciones químicas complejas produciendo el fraguado y endurecimiento de la mezcla, obteniendo un material de consistencia pétreo. La composición elegida de las mezclas deberá estudiarse previamente, con el fin de obtener hormigones cuyas características mecánicas, reológicas y durables satisfagan las exigencias requeridas en servicio [2].

Entre los distintos tipos de hormigones existentes, el hormigón autocompactante (HAC) es uno de los que más avances e incremento de uso está teniendo. Este hormigón, debido a una dosificación adecuada y al empleo de aditivos específicos superplastificantes y moduladores de viscosidad, presenta una consistencia fluida y viscosa, siendo capaz de compactarse y colocarse, por la simple acción de la gravedad. El HAC discurre por todo el encofrado en el momento del vertido de forma homogénea sin necesidad de aporte de medios de compactación externos (vibrado) y, además, no presenta segregaciones (exudación de la lechada, agua o bloqueo del árido grueso) [3] [4] [5]. Entre las prestaciones que aporta este tipo de hormigón pueden reseñarse las siguientes:

- Reducir los plazos de ejecución de la construcción debido a su alta productividad en el colocado.
- Un mejor acabado del hormigón, rellenando completamente el encofrado de una forma uniforme (evitando nidos de grava y coqueras) mejorando aspectos estéticos y de durabilidad.
- Al eliminar los medios de compactación, se reduce la energía utilizada en el proceso constructivo, el ruido generado y mano de obra requerida aumentando la seguridad y salud en el trabajo.
- Mejora de la durabilidad y resistencia del hormigón debido, en general, a una mayor densificación para un similar contenido en finos, agua y cemento que el hormigón convencional (HC).

- Se permite la construcción de estructuras novedosas y vanguardistas debido a la facilidad de relleno en encofrados que no se podrían realizar con un HC.
- La menor cantidad y diámetro de los poros conectados de su red capilar impide la entrada de agentes agresivos externos proporcionando a las estructuras una vida útil mayor.

Los componentes utilizados para la producción de hormigón autocompactante vienen recogidos en la normativa UNE-EN 206-1:2008 [6]. Para alcanzar las características de autocompactabilidad, es preferible la utilización de cementos que contengan adiciones minerales complementarias adecuadas para dotar de esta propiedad al hormigón, como cenizas volantes, escorias y filler calizo. A diferencia de los hormigones convencionales, el HAC está constituido por un menor contenido de árido grueso (4-16 mm), un mayor contenido de áridos finos (tamaño 0.125 mm) y la adición de superplastificantes (0.7-1.5% en peso del cemento) para garantizar la resistencia y durabilidad final. Una comparativa de las composiciones del hormigón convencional y del hormigón autocompactante se muestran en la **Figura 1** [7].

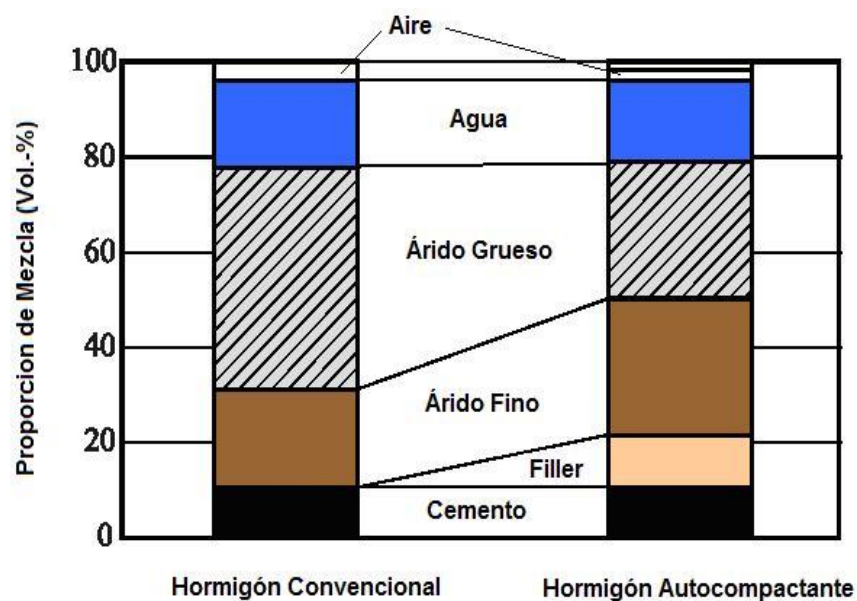


Figura 1: Comparación de las proporciones de mezcla de un hormigón convencional y hormigón autocompactante [7]

1.2. Mortero equivalente

Para realizar estudios a nivel de laboratorio se recurre a trabajar con morteros equivalentes. Dicho material se caracteriza porque aun manteniendo la proporción de áridos del hormigón se emplean áridos de menor tamaño que facilita el manejo y la producción de probetas para ensayo

y elevado consumo de componentes. Las probetas de mortero equivalente (de las siglas en inglés EMV) se realizan con y sin aditivos funcionales, cuyas propiedades reológicas son correlativas a las del hormigón autocompactante al que simulan [8].

La fabricación de un EMV consiste en la sustitución de cierta proporción de áridos gruesos por áridos finos para proporcionar una superficie específica equivalente a la escala del mortero. Esta sustitución produce un aumento de la distancia intergranular media, por tanto, la cantidad total de áridos necesarios y la cantidad de cemento en la pasta es menor que en el caso del hormigón autocompactante (**Figura 2**) [9].

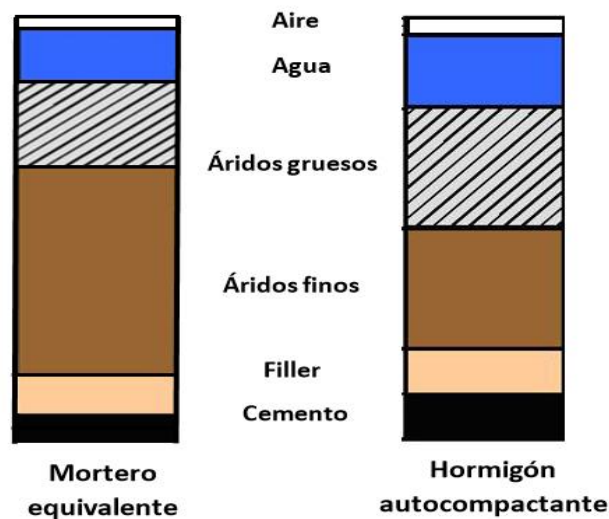


Figura 2: Comparativa de composición de un hormigón autocompactante y un mortero equivalente

1.3. Adición de nanomateriales a los materiales de base cemento

Actualmente se han alcanzado buenos resultados en múltiples áreas en la investigación de materiales con nuevas o mejores propiedades usando la nanotecnología. La mayoría de los estudios en el ámbito de la construcción se han dado en materiales de base cemento más sencillos, como pastas y morteros [10] [11], pero cada vez se está extendiendo a materiales más complejos como el hormigón [12] [13].

Los materiales de base cemento presentan escasa o nula conductividad eléctrica y la incorporación de nanoaditivos específicos de alta conductividad eléctrica dispersos en su matriz, permite formar una extensa red conductora dentro del hormigón.

Los tipos de adiciones conductoras sobre las que se tiene algún tipo de experiencia para mejorar la conductividad eléctrica de la matriz de base cemento son:

- **Grafeno.** Estructura nanométrica bidimensional formada por átomos de carbono cohesionados en una superficie plana de un átomo de espesor con una configuración hexagonal (**Figura 3**). Presenta una elevada elasticidad y dureza, además conduce muy bien la electricidad y el calor. Su adición a materiales de base cemento, cuya experiencia se tiene básicamente en pastas a nivel de laboratorio, proporciona prestaciones de alta resistencia mecánica y conductividad eléctrica a temperatura ambiente [15].

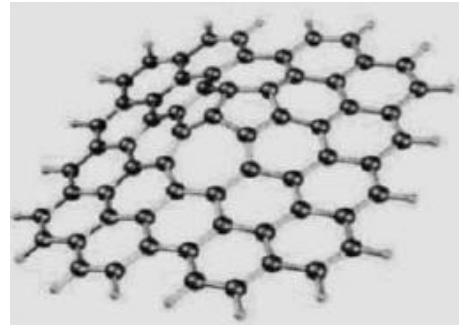


Figura 3: Estructura bidimensional hexagonal del grafeno [14]

- **Grafito.** Presenta una estructura de capas de átomos de carbono fuertemente unidos por enlaces covalentes formando una red hexagonal plana (**Figura 4**). Cada átomo de carbono presenta una carga eléctrica dispersa que confiere una gran conductividad eléctrica al grafito. La apilación de estos planos por enlaces más débiles permite el

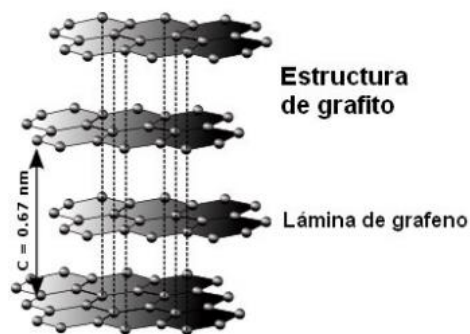


Figura 4: Estructura del grafito [16]

deslizamiento de unos planos con otros, presentando una gran anisotropía, es decir, que sus propiedades físicas son distintas en la dirección perpendicular a los planos que en la misma dirección. Se trata de un material refractario (que sublima a 3725 °C), con una alta conductividad térmica y eléctrica y una gran flexibilidad.

- **Carbon black.** Es una forma de carbono amorfo prácticamente puro en forma de partículas coloidales (**Figura 5**) con una alta relación superficie-volumen. Debido a su pequeño tamaño su adición rellena los poros aumentando la densidad del hormigón, lo que mejora su resistencia al ataque atmosférico y disminuye la permeabilidad del hormigón [19].



Figura 5: Carbon black [18]

- **Microfibras de carbono (de sus siglas en inglés CMF).** Estas microfibras están formadas por láminas de átomos de carbono ordenados en un patrón regular hexagonal, cuya disposición proporciona una alta resistencia mecánica al material. Cada fibra está formada por 1.000-24.000 filamentos que se entrecruzan formando un material amorfo con forma cilíndrica, cuyo espesor depende del número de filamentos que contiene (**Figura 6**) [20].



Figura 6: Microfibras de carbono PANEX® 35 [21]

- **Nanotubos de carbono (de sus siglas en inglés CNT).** Estas estructuras son el resultado de agrupar una lámina de carbono en forma de cilindro. Se trata del material más resistente descubierto hasta la fecha, con una densidad 6 veces inferior y unos límites de rotura 30 veces superiores a los del acero. Desde el punto de vista estructural, existen dos tipos de nanotubos: de paredes simples formado por una única lámina de grafeno enrollada en forma de cilindro y de pared múltiple, constituido por varios nanotubos coaxiales de grafeno enrollados sobre sí mismos, como podemos ver en la **Figura 7**. Gracias a su estructura en forma de cilindro, proporciona a los materiales propiedades piezoresistivas debido al paso de electrones por su interior [22].

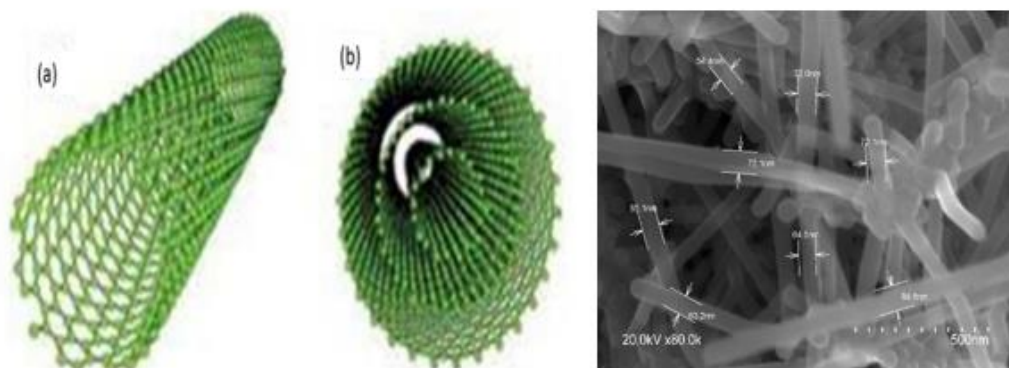


Figura 7: Representación de la estructura de los nanotubos de carbono: (a) de pared simple y (b) de pared múltiple [23] (izq.) e imagen SEM de los nanotubos

La adición de estas nanoadiciones al mortero y hormigón contribuyen también a la mejora microestructural y al aumento de la resistencia mecánica del hormigón [13]. La cantidad de nanomateriales de base carbono presentados al comienzo del presente apartado que se adicionan, dependen de su composición y geometría. Es necesario una dosis mínima de aditivo

para crear la red conductora conocida como umbral de percolación. Dicho umbral es la fracción crítica, de los puntos de red que deben ser rellenados para formar una trayectoria eléctrica continua a lo largo de la matriz de cemento (**Figura 8**) [24]. Hay estudios que demuestran que adicionar nanomateriales por debajo del umbral de percolación es favorable para la sensibilidad de detección de deformaciones bajo compresión y, por el contrario, adicionar por encima del umbral de percolación mejora la sensibilidad de detección de deformaciones bajo fuerzas de tracción [25].

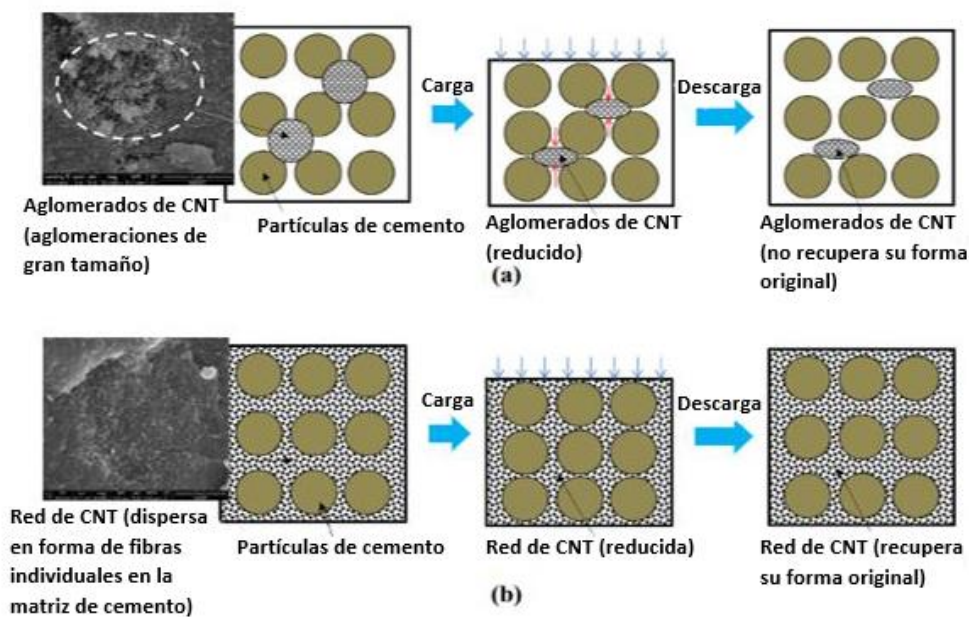


Figura 8: Cambio morfológico producido en la matriz de cemento con nanoadiciones en ciclos de carga y descarga con una dispersión deficiente (a) y una buena dispersión (b) [25]

Estos avances han llevado al desarrollo de hormigones con propiedades funcionales incorporadas como la capacidad de auto-detección de los estados de carga y de daños (auto-diagnóstico), entre otras. Esta propiedad permite detectar su propio estado de deformación o tensión reflejado en un cambio en sus propiedades eléctricas durante su uso. La detección precisa y temprana de los daños estructurales permitiría predecir el avance de daños a niveles irreversibles y reducir el coste de las reparaciones necesarias, aumentando la seguridad de las estructuras [13].

1.4. Sondas de medida

El deterioro y envejecimiento del hormigón conlleva a una pérdida de integridad estructural, siendo necesario su control para garantizar la seguridad de las estructuras. Aunque se han desarrollado varios métodos para monitorear el comportamiento y estado estructural, aún no existe ninguno de bajo coste y efectivo para un monitoreo en continuo. Actualmente, se utilizan

sensores de deformación externos, pegados a la superficie del hormigón, como los sensores ópticos o extensómetros de resistencia eléctrica (galgas extensométricas), que únicamente permiten monitoreo de puntos localizados y presentan una durabilidad deficiente, baja sensibilidad y mala compatibilidad con estructuras de hormigón y alto coste [26].

Como otra alternativa se usan electrodos sensibles a deformaciones embebidos en el hormigón, los cuales presentan una mayor durabilidad e integridad en materiales con base cemento pero tienen la limitación de tener una vida útil más corta que la durabilidad de las estructuras.

La incorporación de aditivos con capacidad conductora en la matriz del hormigón permitiría que toda la estructura se comportara como un sensor, de manera que mediante la capacidad de conducción eléctrica de las nanoadiciones se permita la monitorización en remoto y de forma continua del estado tensional de la estructura. Con ello se busca desarrollar una nueva tecnología de monitorización de infraestructuras de forma no destructiva que permita conocer la salud de la construcción en tiempo real [27].

1.5. Resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica (ρ) es la propiedad del material que informa sobre la resistencia al paso de los electrones a través de la matriz porosa del material, indicando de forma indirecta la conductividad eléctrica que presenta. Cuando se hace pasar una corriente eléctrica por el interior del hormigón, ésta es conducida por los iones disueltos en la red de poros interconectada (**Figura 9**). El hormigón es un material heterogéneo y

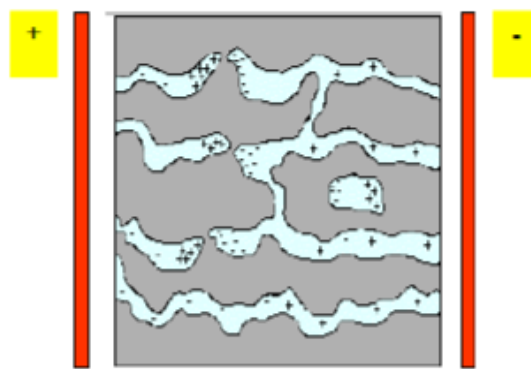


Figura 9: Porosidad de la matriz del hormigón [28]

poroso, por lo que su resistividad se verá afectada por múltiples factores como el tipo de cemento, la relación agua/cemento, la hidratación que presente la pasta, la red conductora establecida y la saturación de los poros, entre otras. Se trata de una medida no destructiva que valora aspectos como:

- El avance del endurecimiento del hormigón desde el estado fresco (fraguado) y en estado endurecido, con resistencia mecánica.
- La resistencia a la penetración de los cloruros y la carbonatación.
- El riesgo de corrosión al estar relacionado con el grado de humedad y saturación del hormigón.

- El grado de curado e impermeabilidad de un hormigón.

De esta forma, se puede informar sobre el grado de porosidad que presenta el hormigón, el contenido en agua o su microestructura, pudiendo conocer el comportamiento durable y servir de control de calidad para el usuario y para el autocontrol de los agentes que participan dentro del proceso constructivo.

La resistividad viene dada por la Ley de Ohm, según la ecuación (1):

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{A} \quad (1)$$

Donde R es la resistencia eléctrica, V es el voltaje (V), I es el paso de corriente (A), ρ es la resistividad eléctrica ($\Omega \cdot m$), l es la distancia entre los electrodos de medida (m) y A es el área transversal de paso de la corriente (m^2).

Algunos autores han encontrado que mayor resistividad eléctrica va asociado a mayor resistencia mecánica (ya que aumenta la fase sólida por volumen) respecto a los poros saturados de agua y menor será el paso de las cargas eléctricas a través de la matriz, es decir, menor será la conductividad eléctrica [28].

1.6. Piezoresistividad

La incorporación de adiciones conductoras como los nanotubos de carbono o las microfibras de carbono, confiere mejores propiedades eléctricas a los materiales resultantes, produciendo un aumento en su conductividad eléctrica e introduciendo propiedades piezoresistivas [29]. La piezoresistividad (PZR) es la propiedad en la que es posible relacionar la variación de la resistencia eléctrica de un material al ser sometido a esfuerzos de deformación externos. Dicha resistencia eléctrica depende de la dispersión adecuada de las nanoadiciones de base carbono en la matriz de cemento, formando una red tridimensional conductora que proporciona un mejor paso de los electrones por su interior. Esta propiedad es debida a factores como:

- La conductividad eléctrica de la nanoadición, varía en función de la tensión aplicada, aumentando la resistencia eléctrica en la compresión y disminuyendo ante una acción de tracción.
- Cuando se somete el material a compresión, la distancia de separación entre los nanoaditivos conductores disminuye y el número de puntos de contacto de las nanoadiciones aumenta, con el consecuente aumento de la conductividad eléctrica.

- En la compresión, el efecto túnel inducido por el campo aumenta, ya que la separación entre los materiales carbonosos se reduce, mejorando la conductividad.
- También influye el contenido de agua presente, hay estudios que muestran como la sensibilidad piezoresistiva de los materiales compuestos funcionalizados con nanoadiciones conductoras aumenta y luego disminuye al aumentar el contenido de agua. También el estudio muestra cómo la conductividad eléctrica aumenta con el contenido de agua [30], como se muestra en la **Figura 10**.

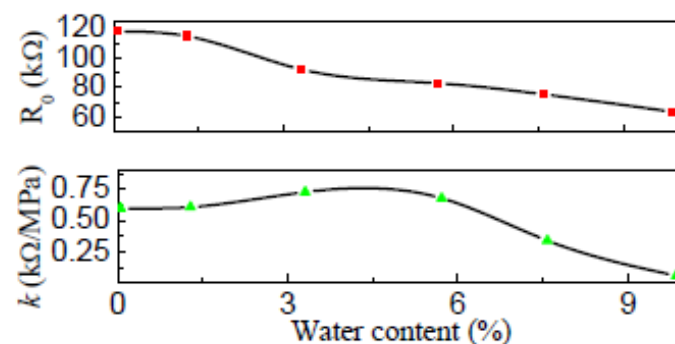


Figura 10: Comparación de la resistencia eléctrica y la sensibilidad piezoresistiva de materiales con distintos contenidos de agua [30]

2. OBJETIVO

Hasta el momento, pocos han sido los estudios sobre los factores que afectan a la piezoresistividad a los materiales de base cemento, como la proporción de la mezcla de la matriz de cemento, el contenido de humedad o la aplicación de estas nanoadiciones en distintas dosificaciones. El objetivo de este estudio es evaluar la sensibilidad piezoresistiva de compuestos de mortero y hormigón autocompactante con distintas funcionalizaciones aplicando ciclos de carga y descarga. También cómo afecta la variación de temperatura en esta propiedad al estar relacionada con la cantidad de agua libre (humedad), resaltar que el estudio efecto de la temperatura en la piezoresistividad es innovador y no hay trabajos precedentes dirigidos a su efecto.

El objetivo general del estudio realizado ha sido demostrar la posible utilización de determinado tipo de nanoadiciones como agentes funcionalizantes en materiales con base de cemento para dotarles de propiedades de auto-diagnóstico. Como objetivos específicos destacar:

1. La evaluación de las propiedades eléctricas de materiales base de cemento con distintos contenidos en aditivos funcionalizantes (CNT y/o CMF).
2. Evaluar la capacidad piezoresistiva (PZR) de estos materiales funcionalizados.
 - Medida a temperatura ambiente.
 - Variación de esta propiedad causada por un aumento de la temperatura y la pérdida del agua libre de la matriz.

3. METODOLOGÍA

3.1. Fabricación de las probetas

Se prepararon unas probetas prismáticas de dimensiones 40x40x160 mm con una dosificación específica de cemento, áridos, agua, aditivos y adiciones. Esta dosificación (**Tabla 1**) busca proporcionar al material unas características específicas de consistencia, resistencia, compactidad y durabilidad establecidos para el escenario de condiciones agresivas definidas por el proyecto LORCENIS de elevada estabilidad térmica en un rango de temperaturas entre 290 y 550°C.

Tabla 1: Dosificación de las probetas ensayadas

	Mortero sin adición	Mortero CNT 1%	Hormigón CNT 1%	Hormigón CNT 0.2% CMF 0.7%
Componente	Cantidad (kg m ⁻³)			
CEM II/B-S 42.5N	388	388	319	319
Cenizas volantes a/c	158	158	130	130
Áridos finos (0.4-0.6 mm)	0.43	0.43	0.63	0.63
Áridos gruesos (6-12 mm)	1333	1333	868	910
Aditivos*	-	-	846	860
Filler	14	14	16	3
	234	234	157	157
Adiciones	Porcentaje sobre el cemento (%)			
%CMF	-	-	-	0.7
%CNT	-	1.0	1.0	0.2

* Suma de porcentajes respecto al peso de cemento

El procedimiento de mezcla se realizó de la siguiente manera: Primero se mezcló el cemento Portland tipo II/B-S 42.5N con la arena, los áridos (clínker, caliza y basalto de distinta granulometría), el filler, las cenizas volantes y las microfibras de carbono en una amasadora

planetaria. Se le añadió una pequeña cantidad de agua (alrededor del 70%) de la prevista para la dosificación y se hizo una predispersión durante 2 minutos. Aparte, los aditivos, como los superplastificantes, reductores de agua y modificadores de viscosidad, se mezclaron por separado con otro poco de agua (20%). De la misma forma, para la adición de los CNT se mezclaron los nanotubos de carbono con otro porcentaje de agua de la dosificación (10%) y se dispersaron mediante agitación magnética durante 30 minutos.

Todas las dispersiones se incorporan finalmente en la amasadora y se mezcla durante el tiempo necesario hasta su homogeneidad (5 minutos aproximadamente). El hormigón o mortero se vertió sobre los moldes prismáticos con las dimensiones 40x40x160 mm que cuentan con cuatro mallas de acero inoxidable que irán embebidas en el material para las medidas eléctricas.

Los moldes con el hormigón se dejaron 24 horas cubiertos con una arpillera húmeda para evitar la desecación superficial en una cámara con condiciones controladas de laboratorio de 60% de humedad relativa y 20°C. Posteriormente se desmoldaron las probetas de mortero y hormigón y se llevaron a una cámara de curado durante 28 días a 98% de humedad relativa y $20\pm 2^\circ\text{C}$ hasta el momento del ensayo. Los ensayos se realizaron con edades superiores a 90 días.

3.2. Muestras estudiadas

Los ensayos realizados se han llevado a cabo sobre probetas prismáticas de mortero equivalente y hormigón HAC con más de 6 meses de curado, diseñadas con áridos y conglomerantes especiales para soportar las altas temperaturas esperables en una central termosolar, de dimensiones 40x40x160 mm con una dosificación específica en la matriz de la pasta de cemento de microfibras de carbono (CMF) y nanotubos de carbono (CNT), que proporcionan al material propiedades de conductividad eléctrica. Cada probeta cuenta con 4 mallas de acero inoxidable (con 2 mm de luz) embebidas en una distribución 40/20/40/20/40 mm o 40/80/40 mm (**Figura 11**) para realizar el ensayo de evaluación de las propiedades eléctricas.

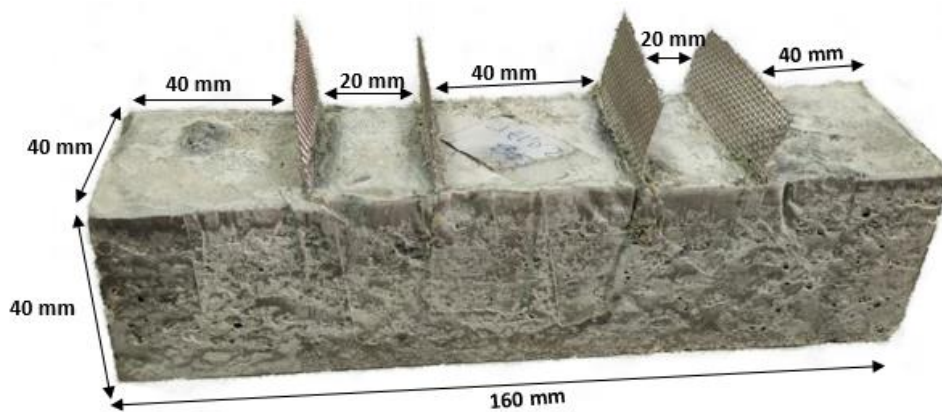


Figura 11: Dimensiones de las probetas ensayadas

Las proporciones y configuraciones de distancia entre mallas de todas las muestras se encuentran recogidas en la **Tabla2**.

Tabla 2: Muestras ensayadas

Muestra	Dimensiones (mm)	Distribución sensores (mm)
Mortero sin adición	40x40x160	40/80/40
Mortero CNT 1%	40x40x160	40/20/40/20/40
Mortero CMF 0.25% ^a	40x40x160	40/20/40/20/40
Hormigón CNT 1%	40x40x160	40/20/40/20/40
Hormigón CNT 0.2% CMF 0.7%	40x40x160	40/20/40/20/40

^a La probeta de mortero CMF 0.25% fue proporcionada por un colaborador del proyecto y se desconoce la dosificación utilizada, sólo que es un mortero monocomponente con una dosificación de arena 0-3mm

3.3. Equipamiento utilizado en el estudio

- Horno eléctrico Termolab programable hasta 1000 °C.
- Máquina de ensayo a compresión MEH-3000 (Ibertest)
- Potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT204 con un rango de voltaje de 20 V y una corriente máxima de 400 mA.
- Data logger Switch Unit 34970A de Agilent
- Fuente de alimentación de corriente continua Agilent E3611A, con un rango de voltaje de hasta 35 V y una corriente máxima de 1.5 A.
- Balanza granataria Mettler PC 4400 con precisión de 0.1 g.

3.4. Procedimientos de ensayo

3.4.1. Medida de la resistividad eléctrica

El método seguido para esta determinación de la resistividad eléctrica de un hormigón es una modificación de la norma UNE-EN 83988-1 “Determinación de la resistividad eléctrica de un hormigón mediante el método directo” [31]. Las medidas se llevaron a cabo mediante la utilización de un potencióstato/galvanostato marca Autolab portátil, midiendo la resistencia eléctrica de las probetas de mortero y hormigón entre las dos mallas de acero inoxidable embebidas en el material que distan 80 mm entre ellas, como se muestra en la **Figura 12**.

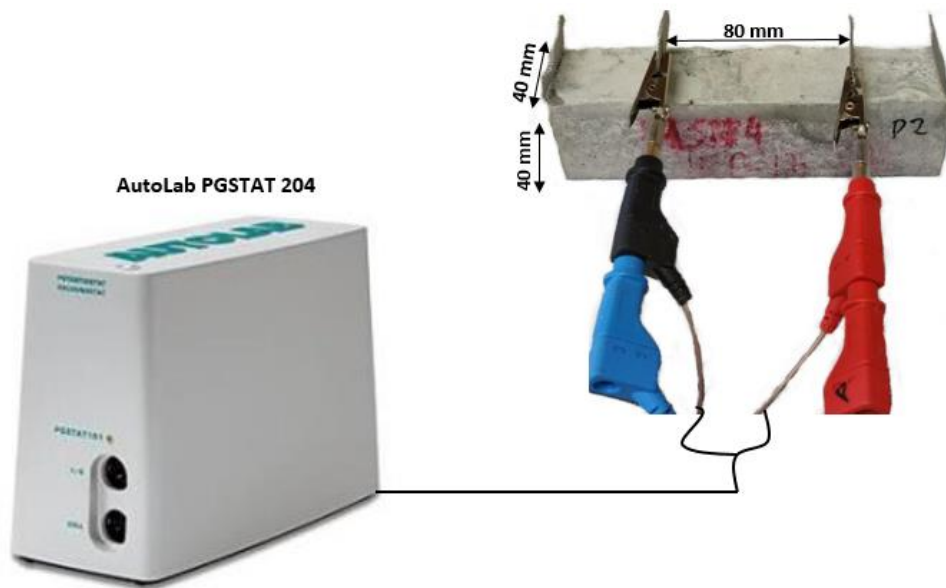


Figura 12: Esquema del montaje de medida de la resistencia eléctrica

Los valores de resistencia eléctrica obtenidos se pasan a resistividad eléctrica mediante la ecuación (1) del apartado 1.5 del presente documento.

3.4.2. Evaluación de la piezoresistividad

Para realizar el ensayo se utilizó una prensa para ensayo a compresión. La toma de datos se realizó con un data logger conectado a la prensa para medir la carga aplicada y a una fuente de alimentación de corriente continua, como se muestra en la **Figura 13**, desde la que se aplicó una diferencia de potencial de 2V a las probetas de mortero y 20V a las de hormigón entre las dos mallas exteriores.

Cuando se aplica un campo eléctrico, en un material poroso de base cemento tiene lugar un proceso de redistribución de las cargas conocido como polarización, por el cual la resistencia

medida al principio aumenta de forma progresiva, hasta alcanzar un valor estable [32]. Por ello, en primer lugar, antes de comenzar el ensayo de PZR, se aplicó la diferencia de potencial entre los sensores externos durante 40 min para llegar a la estabilización de resistencia eléctrica antes de empezar con el ensayo de PZR.

Posteriormente se aplicaron pequeños ciclos de carga/descarga dentro del límite elástico del material de base de cemento. Las determinaciones se llevaron a cabo mediante el uso de cuatro mallas de acero inoxidable embebidas en el material, por las dos mallas externas se aplicó corriente continua, generando una corriente de electrones en el interior del material y se midió la diferencia de potencial a la salida por las dos mallas internas, como se muestra en la **Figura 13**. Se hicieron 5 ciclos de carga/descarga entre 0 y 15 kN, registrando los datos de intensidad (μA) entre los sensores externos, la diferencia de potencial (V) entre los dos sensores internos y la variación de la carga de la prensa hidráulica (mV).

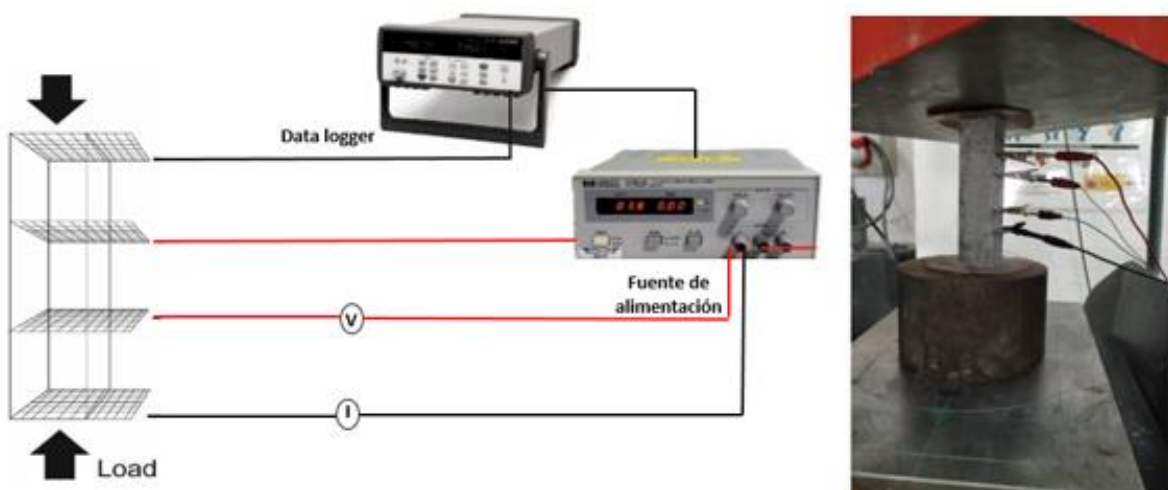


Figura 13: Esquema del montaje para la medida de piezoresistividad (PZR) de las probetas ensayadas

Con los valores de diferencia de potencial y de intensidad registrados se calculó la resistencia eléctrica y con ella, la resistividad eléctrica utilizando la siguiente ecuación (1):

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{A} \quad (1)$$

En la determinación de la piezoresistividad (PZR) de las distintas probetas, la comparación se llevó a cabo mediante la utilización del cambio fraccional de resistividad (de sus siglas en inglés FCR) que se obtiene a partir de la resistividad eléctrica mediante la fórmula (2):

$$FCR (\%) = \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho_0} \cdot 100 \quad (2)$$

donde ρ es la resistividad bajo una carga mecánica específica y ρ_0 es la resistividad inicial del material antes de aplicar la carga

3.4.3. Medida de la resistividad eléctrica con variación de temperatura

Las probetas se introdujeron en un horno eléctrico desde temperatura ambiente (25°C) con las mallas conectadas con cables de alta temperatura, a través de los cuales se suministró una corriente por los sensores externos y se registró la caída de potencial entre los sensores interiores (**Figura 14**). De esta forma, se tomaron datos en continuo de corriente y voltaje durante el proceso de calentamiento para obtener medidas de resistividad eléctrica.

Paralelamente, para conocer de manera aproximada cuándo se llega al equilibrio térmico en la uniformidad del material se incluyó una probeta cilíndrica de referencia de dimensiones 75x150 mm con un termopar en su interior que actúa como sensor de temperatura.

A las muestras se las sometió a una rampa de calentamiento continua de 1°C/min hasta alcanzar la temperatura de 50 °C, dejando que esta se estabilizara durante unas horas hasta equilibrio térmico de la probeta de referencia. Una vez estabilizada la temperatura, las muestras se pesaron para obtener una medida de variación de masa con el aumento de temperatura, debido a la pérdida de parte del agua libre acumulada en sus poros (**Figura 14**).



Figura 14: Montaje de ensayo en el horno eléctrico (izq.) y pesada de las probetas para saber la variación de masa (dcha.)

3.4.4. Medida de la piezoresistividad a alta temperatura

Al igual que en el ensayo anterior, las muestras se sometieron al mismo ciclo de temperatura que se muestra en la **Figura 15**.

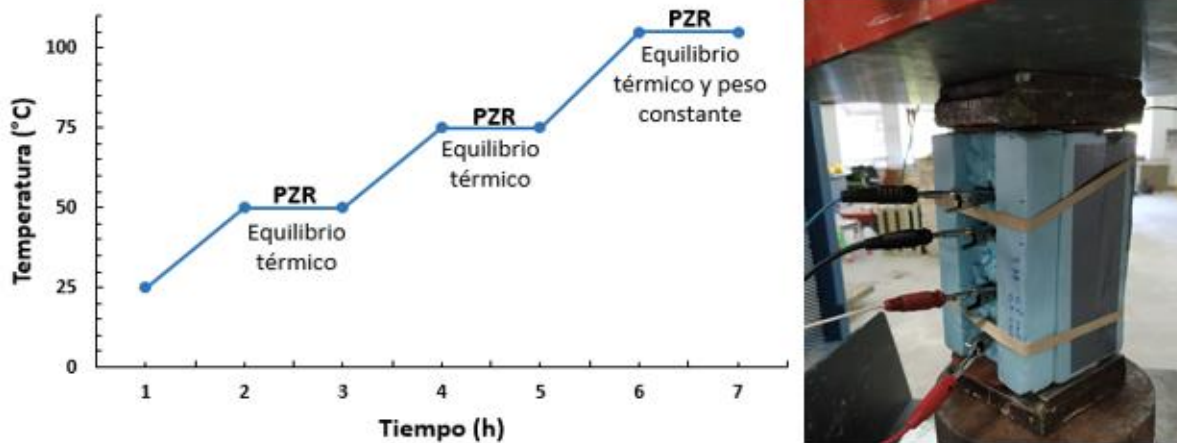


Figura 15: Ciclo de temperatura seguido para realizar los ensayos de PZR (izq.) y montaje del ensayo de PZR de las probetas en caliente (dcha.)

Al ir alcanzando el equilibrio térmico a las temperaturas de 50, 75 y 105°C las probetas se sacaron del horno y se les realizó los ensayos de piezoresistividad. El ensayo se realizó con las probetas en caliente, de la misma forma a como se describe en el apartado 3.4.2 y envolviendo las probetas con un material aislante térmico para que mantener el calor el máximo tiempo posible. Se colocaron unas placas de acero, precalentadas a la misma temperatura que las muestras de ensayo, en contacto con la prensa para que sean éstas las que primero pierdan la temperatura, tal como se puede observar en la **Figura 15**.

El preconditionamiento de las probetas cuando se alcanzaron los 105°C se realizó pesando las probetas cada 24 horas hasta llegar a una variación de peso menor del 0.5% entre medidas para considerar que se ha alcanzado un peso constante como consecuencia de la pérdida del agua libre en estas condiciones y poder establecer unas condiciones similares para todas las muestras ensayadas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Medida de la resistividad eléctrica

Los resultados de resistividad eléctrica obtenidos en los distintos materiales funcionalizados con CNT y/o CMF se muestran en la **Figura 16**.

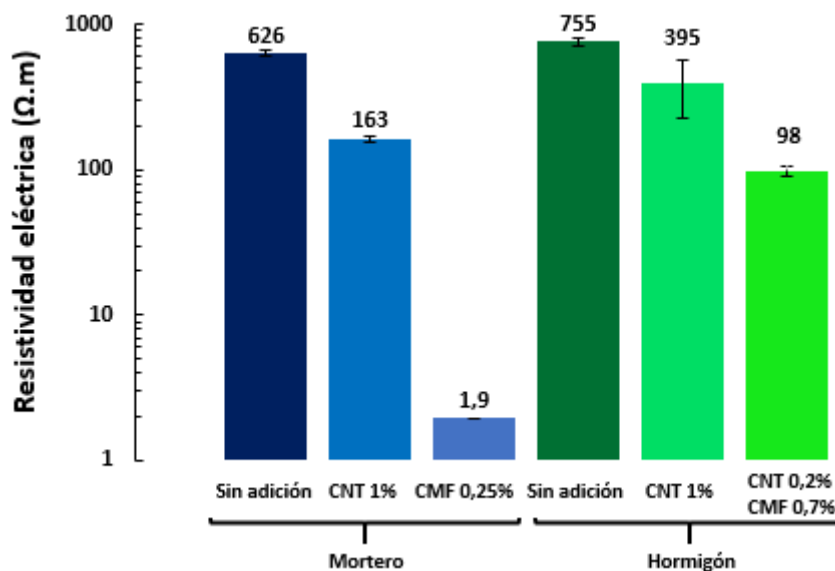


Figura 16: Resistividades eléctricas obtenidas de cada probeta

A la vista de los resultados se observa que la resistividad disminuye al adicionar nanomateriales conductores eléctricos a la matriz de cemento en comparación al material sin adición, tanto en el caso del mortero como del hormigón autocompactante. Considerando el hormigón sin adición se puede ver cómo al adicionar CNT 1% la resistividad baja en un 52.3% y con la mezcla de CNT 0.2% + CMF 0.7% se produce una caída del 87.0%. En el caso del mortero, la bajada al añadir CNT 1% es sólo del 26.0%, pero cuando se le adiciona CMF 0.25% la resistividad disminuye en un 99.7%, demostrando el gran aumento de la conductividad eléctrica producida por esta funcionalización. Otros autores también obtuvieron resultados de mayor conductividad al añadir nanomateriales a pastas y morteros. Zimmer y cols. [33] demostraron una mayor conductividad al aumentar la longitud de nanotubos de capa múltiple (MWCNTs) ya que se crean más puntos de contacto, lo que favorece el efecto túnel de los electrones. Similares resultados obtuvieron Yoo y cols [34] incorporando nanotubos de capa simple (SWCNTs) en compuestos laminados de fibra de carbono.

Entre el hormigón y el mortero sin adiciones, el primero presenta una resistividad mayor, por tanto, conduce peor la electricidad por su interior que en el caso del mortero. Esto se debe a que

el hormigón presenta una menor cantidad de pasta de cemento y mayor cantidad de áridos, por lo que su matriz dificulta el paso de los electrones por su interior.

Comparando los morteros y hormigones que contienen CNT y/o CMF se observa que el hormigón con CNT al 1% conduce menos la electricidad que en el caso del mortero con la misma proporción de CNT. Cuando se adiciona una mezcla de 0.2% de CNT + 0.7% de CMF se observa una bajada de la resistividad, debido a posibles interacciones físicas entre ambos materiales conductores que favorecen el transporte de electrones. Mientras que el mortero con adición de microfibras al 0.25% presenta una bajada muy significativa de la resistividad eléctrica, siendo el aditivo conductor que mejor ayuda a hacer la matriz de cemento conductora, posiblemente como consecuencia de su geometría, dimensiones y tipo de mortero.

Como conclusión preliminar a este estudio se refleja que una adición de microfibras a una matriz de cemento de mortero será la que mejor conductividad eléctrica logre ante un mismo contenido de material conductor.

4.2. Evaluación de la piezoresistividad

Las respuestas piezoresistivas obtenidas para el mortero sin adición y para las probetas funcionalizadas se encuentran representadas en las **Figuras 17 y 18**, respectivamente. En ellas se muestra la variación del cambio fraccional de la resistividad (FCR) de cada una bajo los ciclos de carga aplicados.

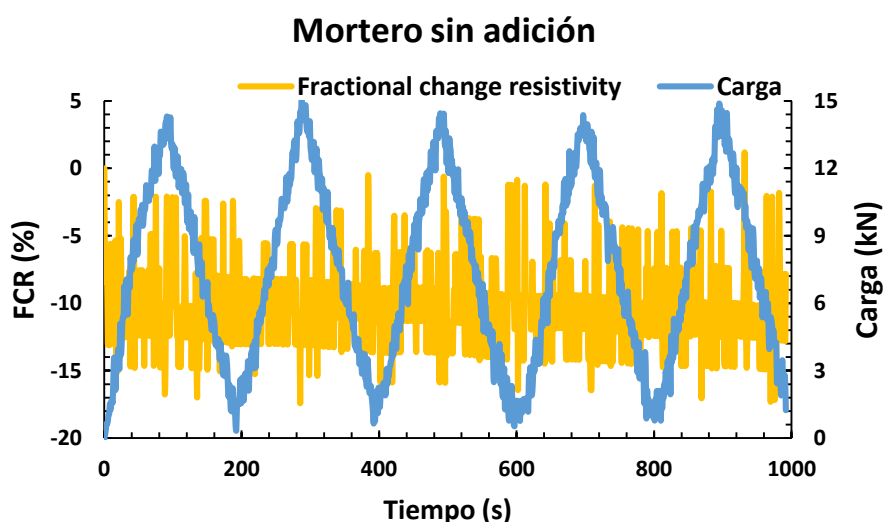


Figura 17: Variación del FCR en función de la carga aplicada en la probeta de mortero sin adición

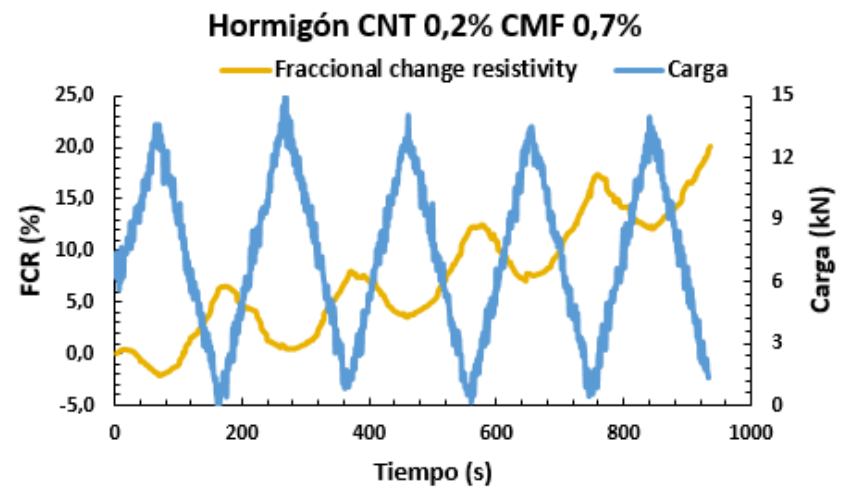
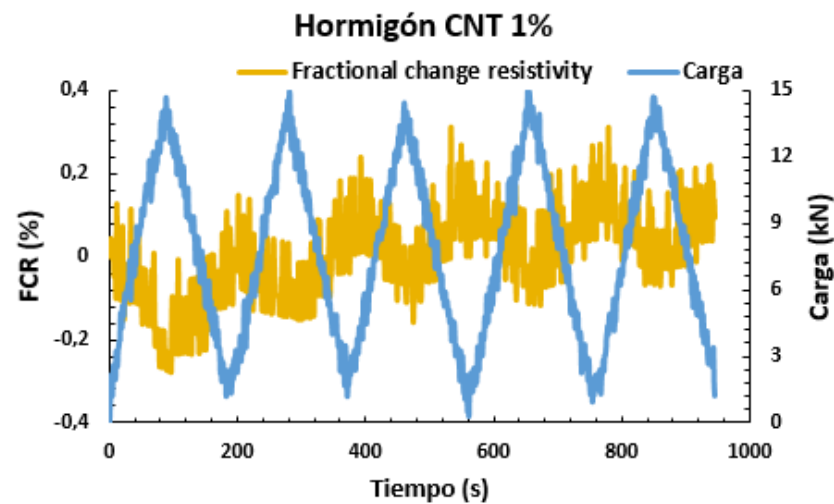
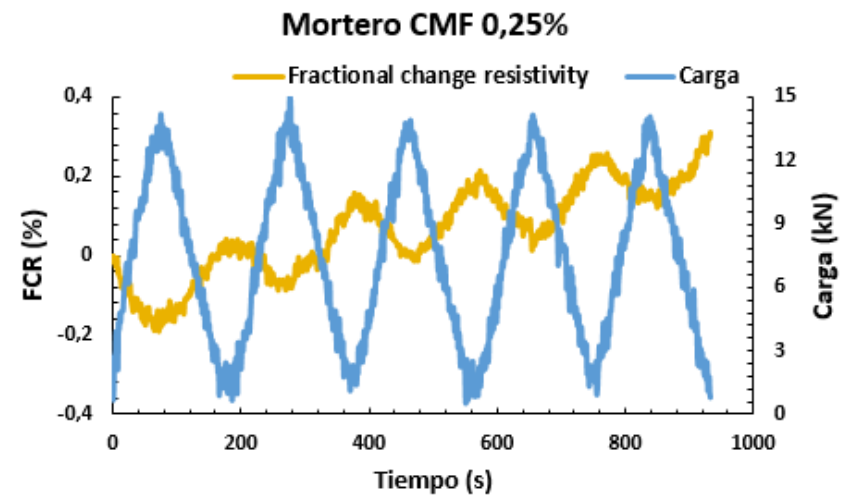
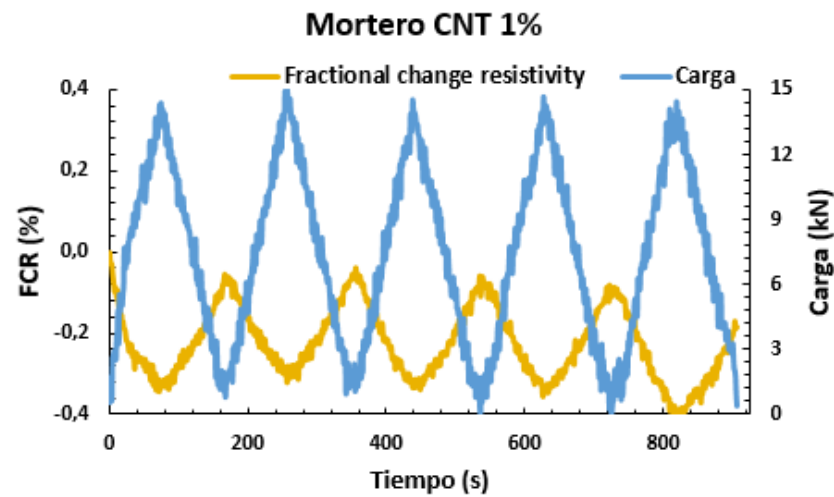


Figura 18: Variación del FCR en función de la carga aplicada en las probetas funcionalizadas

Como se puede ver, en el caso del mortero sin adición no se observa capacidad piezoresistiva, ya que el FCR no varía en función de la deformación externa aplicada, apareciendo únicamente mucho ruido. Sin embargo, las otras muestras funcionalizadas sí presentan una sensibilidad piezoresistiva correlacionada con la carga aplicada. Se ve que el FCR disminuye durante la carga y aumenta al descargar en cada ciclo, siendo una respuesta reversible y sensible, lo que significa que el mortero y hormigón funcionalizados tienen una buena capacidad de auto-detección.

En el hormigón con una proporción de CNT 1% se observa cómo presenta una señal con más ruido, probablemente debido a una mala homogeneización y distribución de las adiciones en su matriz.

Una vez comprobada la capacidad piezoresistiva de estas funcionalizaciones se puede comparar mediante la variación porcentual de los ciclos para conocer cuál es el que presenta una mayor sensibilidad. Estos datos se muestran en la **Tabla 3**.

Tabla 3: Variación porcentual del FCR durante los ciclos de carga y descarga

Material	Mortero	Mortero	Hormigón	Hormigón CNT 0.2%
	CNT 1%	CMF 0.25%	CNT 1%	CMF 0.7%
ΔFCR	0.25	0.12	0.10	4.78

Se deduce que tiene una mayor sensibilidad piezoresistiva el hormigón con una mezcla de nanoadiciones conductoras. Hay estudios [30] que explican que bajo cargas de compresión la distancia de separación entre los nanotubos disminuye, produciendo un mayor número de puntos de contacto entre ellos, produciendo una mejor conducción de los electrones. A su vez, los nanotubos pueden unir las vías de conducción existentes de las microfibras creando una conducción más uniforme, por lo que su combinación aumenta en gran medida la conducción de estos materiales híbridos. Esta variación se encuentra relacionada con los ciclos de carga, de ahí que sea el material que presente una mayor variación en el FCR [35].

Seguidamente, con una menor variación, se encuentran los materiales de base de cemento que sólo contienen un tipo de adición. Los morteros tienen una mayor variación debido a contener una mayor cantidad de pasta en su matriz, haciendo más fácil el contacto de las adiciones para crear una conducción de electrones en su interior. Por último, el que menor sensibilidad presenta es el hormigón con nanotubos, cuya matriz con una mayor proporción de árido grueso dificulta el contacto entre los nanotubos.

4.3. Medida de la resistividad eléctrica con variación de temperatura

Según lo explicado en el apartado 3.4.4 las probetas se sometieron a una rampa de temperatura desde 25 hasta 50, 75 y 105°C, parando en cada temperatura cuando se alcanza el equilibrio térmico para realizar ensayos de piezoresistividad y variación de masa. La **Tabla 4** muestra los resultados obtenidos de pérdida de masa en cada una de las temperaturas alcanzadas.

Tabla 4: Porcentajes de pérdida de masa durante el monitoreo continuo de variación de la temperatura

Muestras	Pérdida de masa (%)			Pérdida de masa (%) hasta peso cte.	
	25-50°C	50-75°C	75-105°C	105°C	
Mortero sin adición	0,05	0,92	1,4	2,9	3,9
Mortero CNT 1%	0,13	2,0	2,9	5,3	6,1
Mortero CMF 0,25%	0,06	1,5	2,5	6,2	7,4
Hormigón CNT 1%	0,16	1,6	2,7	3,4	4,2
Hormigón CNT0,2% CMF 0,7%	0,96	1,4	1,0	3,3	4.0

Ahora se comparan los valores obtenidos de resistividad eléctrica de las probetas de hormigón y mortero durante el monitoreo en continuo variando la temperatura. La representación de la resistividad a las distintas temperaturas alcanzadas (25, 50, 75 y 105°C) se muestran en la **Figura 19**.

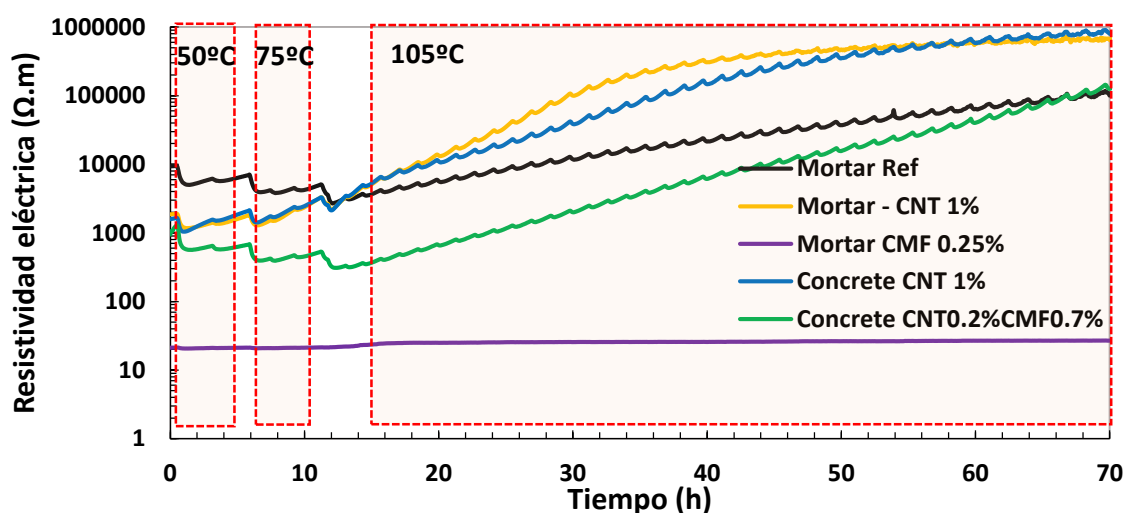


Figura 19: Resistividad eléctrica en continuo de las probetas sometidas a variación de temperatura

Al inicio del ensayo (25°C) se observa cómo el mortero de referencia es el que mayor resistividad eléctrica presenta, lo que concuerda con los resultados obtenidos anteriormente en el apartado 4.1 donde los materiales no funcionalizados presentaban una menor conductividad eléctrica. Las probetas funcionalizadas con CNT o mezcla CNT/CMF presentan una

resistividad algo menor debido a las nanoadiciones en su matriz, que hacen que mejore su conductividad eléctrica y presentan una menor pérdida de masa debida al agua libre de sus poros que el resto de los materiales funcionalizados.

En el aumento de temperatura hasta 50°C se observa una mejora en la conductividad eléctrica de las probetas, ya que disminuye de forma pronunciada la resistividad eléctrica. Al llegar al equilibrio térmico todos los materiales sufren una ligera subida en la resistividad eléctrica, lo que se debe a la pérdida del agua libre de sus poros. De la misma forma, al aumentar la temperatura hasta 75°C se produce otra caída de resistividad eléctrica, pero se vuelve a recuperar, cuando se alcanza el equilibrio térmico, a valores de resistividad similares a los obtenidos a 50°C.

Cuando se produce la subida de temperatura a 105°C vuelve a caer la resistividad eléctrica y seguidamente empieza a aumentar de forma considerable en todos los casos. El hormigón con mezcla de CNT + CMF presenta unos valores de resistividad eléctrica menores que el mortero y hormigón únicamente funcionalizados con CNT, debido a posibles interacciones físicas entre ambos materiales conductores que favorecen el transporte de electrones. Este hormigón híbrido es el que mayor pérdida de masa presenta tras el mortero que contiene microfibras de carbono.

El mortero con adición de microfibras al 0.25% es el único material de base cemento que no ha demostrado variación de resistividad eléctrica con la temperatura, siendo el aditivo conductor que mejor ayuda a la matriz de cemento, posiblemente como consecuencia de su geometría y dimensiones. A su vez, se ve cómo es la probeta que mayor pérdida de agua ha tenido tal como se muestra en la **Tabla 4**. Este ensayo monitoreado corrobora la conclusión preliminar obtenida en el apartado 4.1 del documento donde el mortero funcionalizado con microfibras mejoraba las propiedades eléctricas del material de base cemento aumentando la conductividad eléctrica.

También se demuestra la relación que existe entre el valor de la resistividad eléctrica con la pérdida de masa debida a la eliminación del agua libre. Siendo las probetas que mayor pérdida presentan las que obtienen unas menores resistividades eléctricas.

4.4. Medida de la piezoresistividad a alta temperatura

Al ver que el mortero sin adición no presenta sensibilidad piezoresistiva no se sometió a este ensayo. Cada uno de los materiales de base cemento funcionalizados sometidos a una rampa de calentamiento dan los resultados de FCR frente a los ciclos de compresión/tracción mostrados en la **Figura 20, 21, 22 y 23**.

Mortero CNT 1%

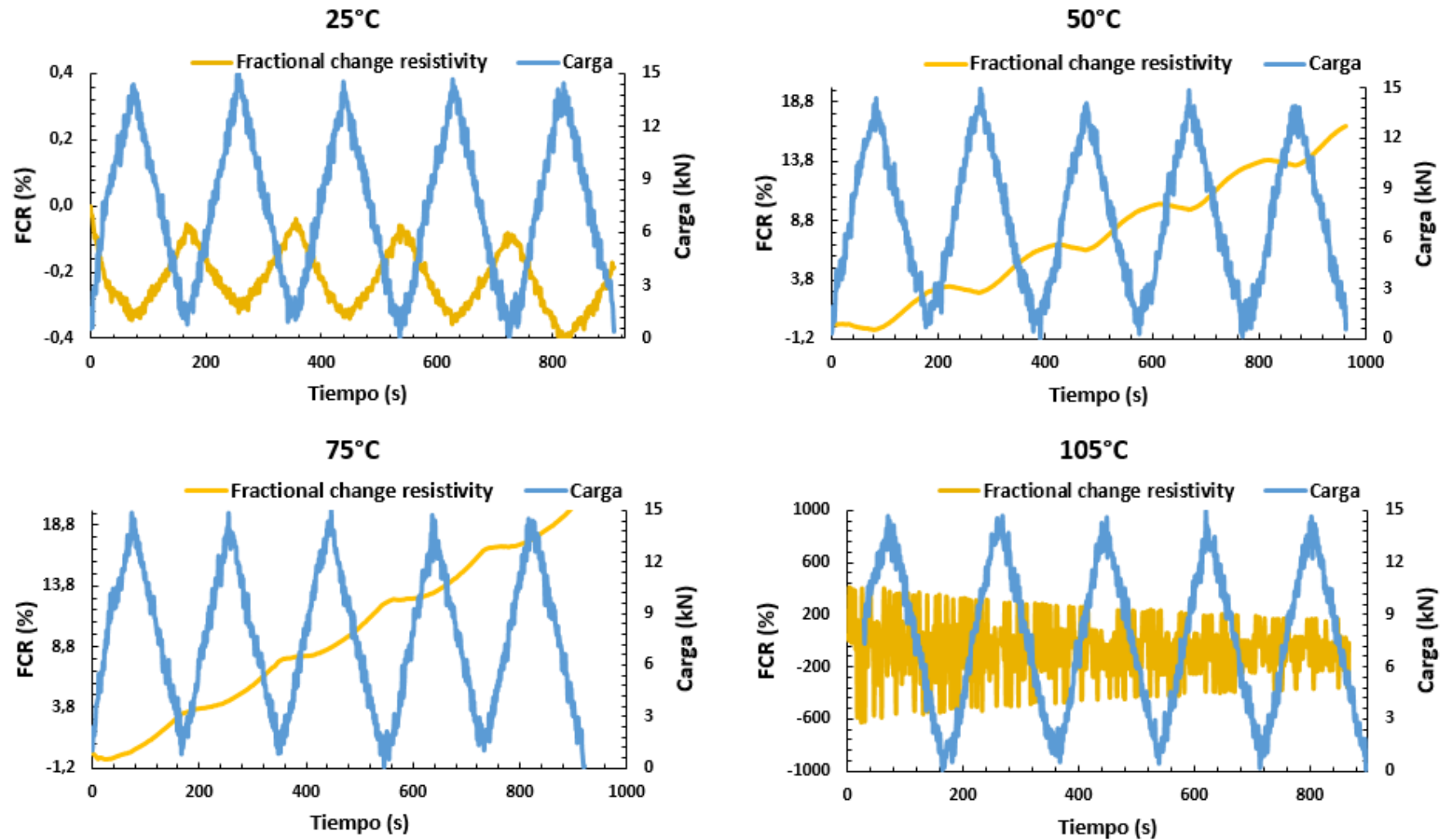


Figura 20: Variación del FCR del mortero CNT 1% a distintas temperaturas

Hormigón CNT 1%

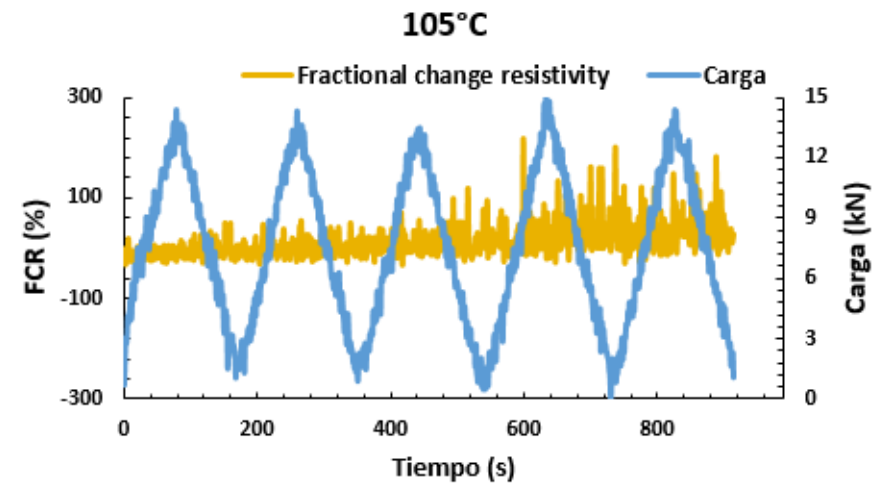
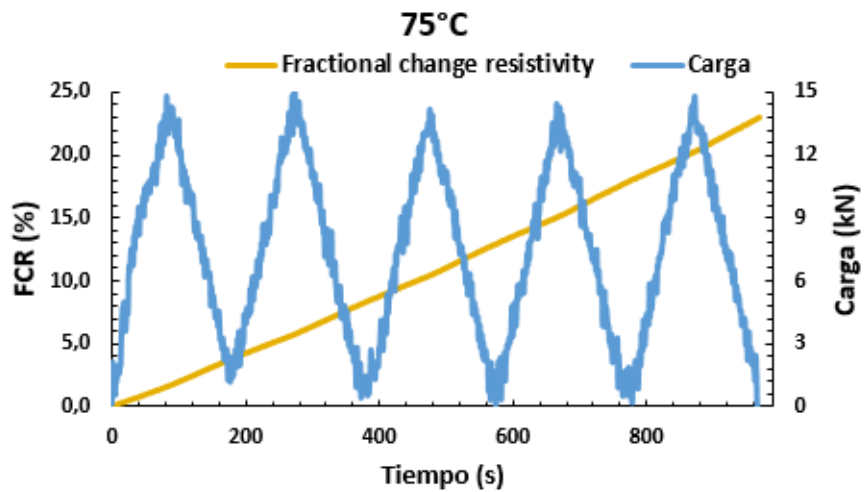
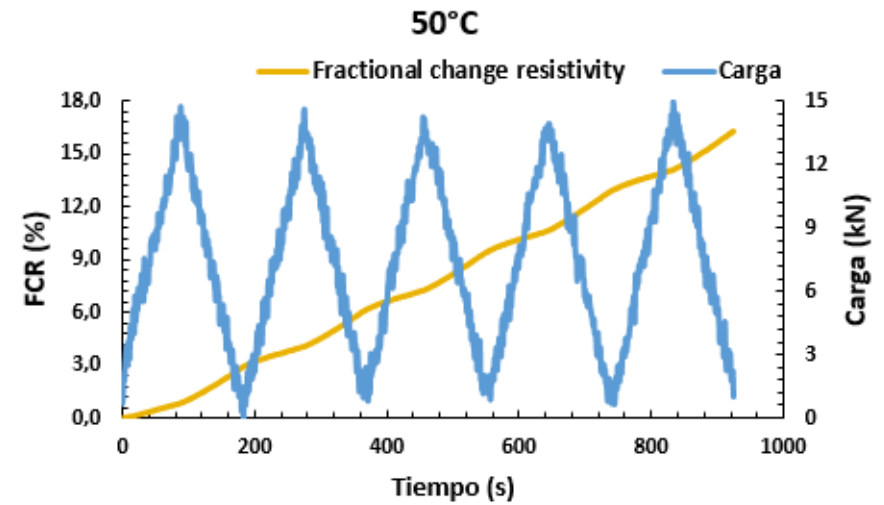
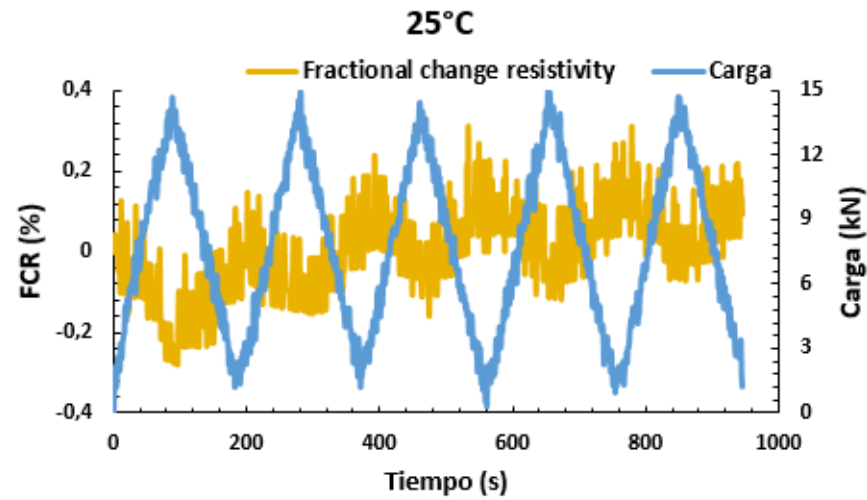


Figura 21: Variación del FCR del hormigón CNT 1% a distintas temperaturas

Mortero CMF 0.25%

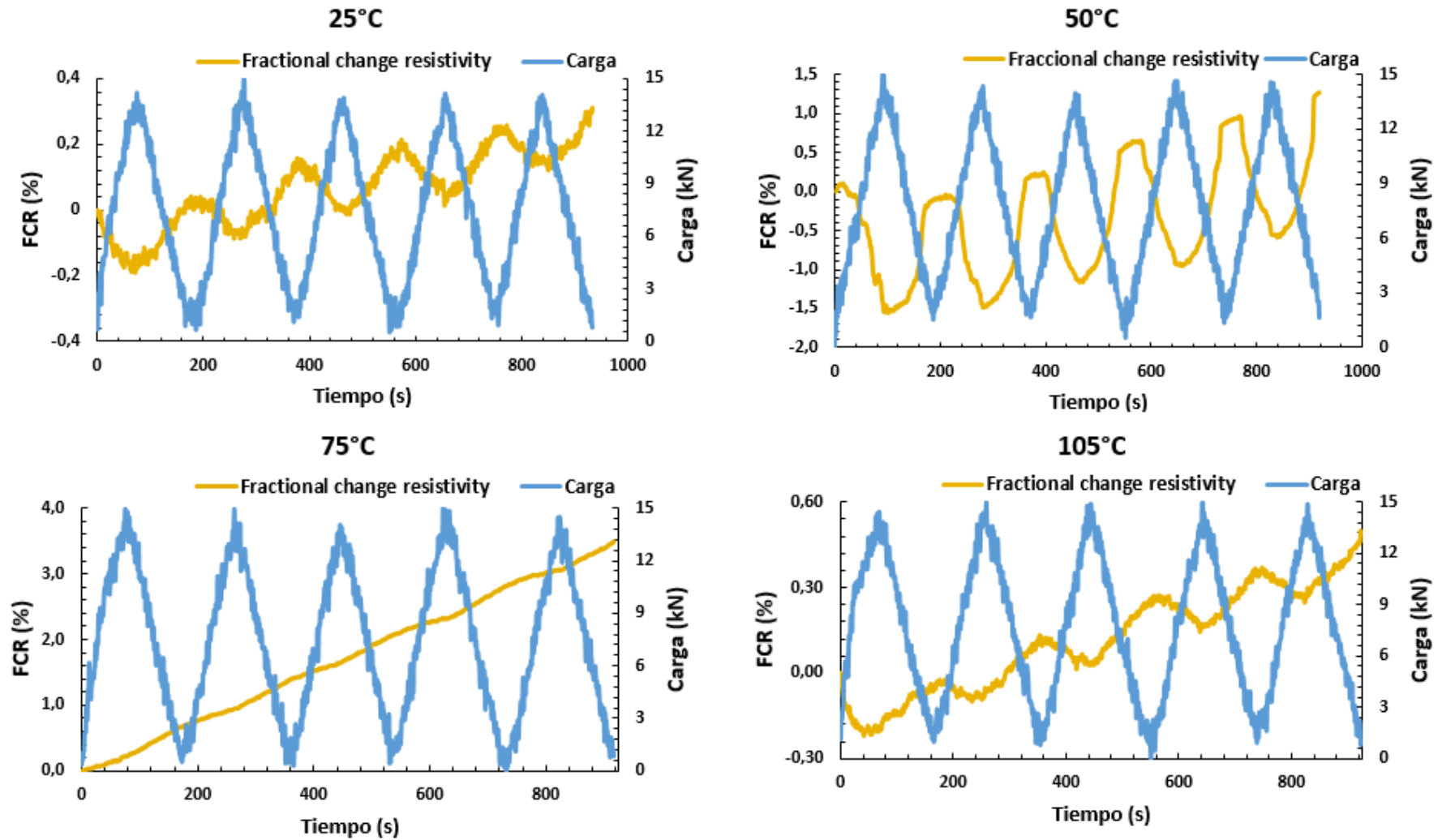


Figura 22: Variación del FCR del mortero CMF 0.25% a distintas temperaturas

Hormigón CNT 0.2% CMF 0.7%

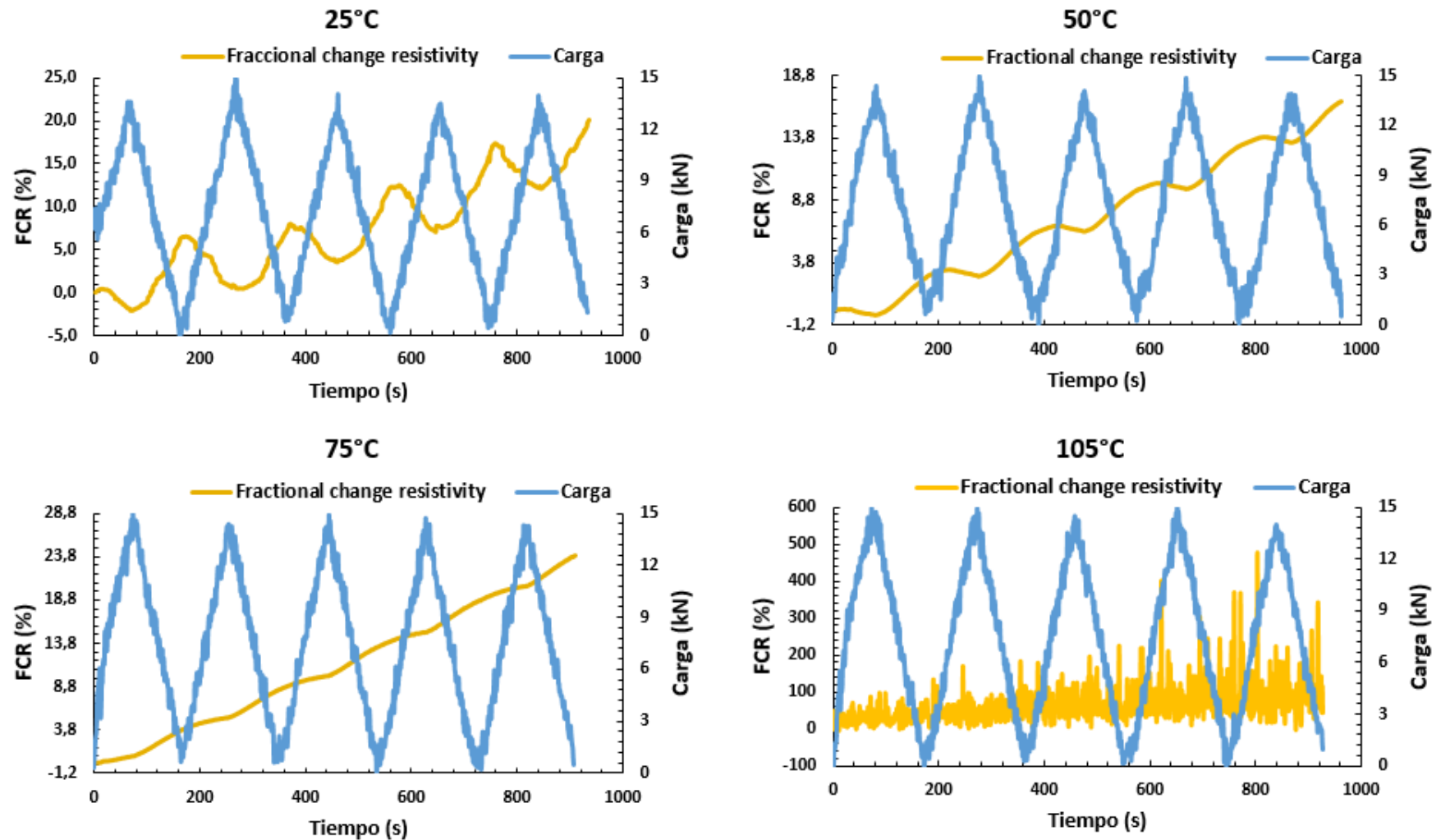


Figura 23: Variación del FCR del hormigón CNT 0.2% y CMF 0.7% a distintas temperaturas

Al aumentar la temperatura siguen presentando una capacidad piezoresistiva en valores entre 25 y 75°C, perdiéndose a temperaturas superiores a 105°C cuando se logra eliminar el agua libre de los poros, salvo en el caso del mortero que contiene adición de microfibras que se mantuvo incluso tras el secado a 105°C. Al perder el agua en la matriz la respuesta reversible en la resistencia al aplicar ciclos de carga/descarga se pierde, pudiendo relacionarse con los estudios que explican que en materiales que contienen nanotubos pierden su capacidad conductora con la disminución del contenido de agua, haciendo que la matriz que rellena los huecos del túnel dificulten el paso de electrones [23].

Una vez comprobada la capacidad piezoresistiva de los materiales funcionalizados con CNT y/o CMF se puede comparar mediante la variación porcentual de los FCR cómo varía la sensibilidad con el aumento de temperatura. Estos datos se muestran en la **Tabla 4**.

Tabla 5: Variación porcentual del FCR con el aumento de temperatura de cada material ensayado

Material	ΔFCR			
	25°C	50°C	75°C	105°C
Mortero CNT 1%	0.25	0.21	-	-
Mortero CMF 0.25%	0.12	1.41	-	0.07
Hormigón CNT 1%	0.10	-	-	-
Hormigón CNT 0.2% CMF 0.7%	4.78	0.19	-	-

En los morteros y hormigones funcionalizados con CNT o con mezcla CNT/CMF se observa cómo al aumentar la temperatura de 25 a 50°C la variación de FCR es menor, llegando a no poder calcularse al llegar a 75°C debido a que apenas hay variación de FCR.

El mortero con adición de CMF al llegar a 105°C y perder el agua libre sufre una disminución de la sensibilidad piezoresistiva, asumiendo que el valor obtenido es únicamente debido a la propiedad funcionalizada del material sin agua en sus poros.

5. CONCLUSIONES

Tras el presente estudio se ha podido concluir que:

- La adición de microfibras de carbono y nanotubos de carbono disminuye significativamente la resistividad eléctrica de los materiales con base de cemento, siendo más significativo el cambio en morteros con adición de microfibras de carbono de hasta un 99.7% en comparación con la no adición de esta funcionalización en la matriz.
- Este descenso en la resistividad eléctrica indica mejora de las propiedades conductoras que se pueden obtener al funcionalizar estos materiales potencialmente sensibles a la PZR.
- A su vez, estos materiales con nanoadiciones incentivadoras de la conductividad eléctrica presentan propiedades eléctricas como piezoresistividad, pudiéndose usar como sensores para que de forma no destructiva nos permita la monitorización continua del estado tensional de una estructura de hormigón (self-sensing).
- La sensibilidad piezoresistiva se encuentra más favorecida en morteros que en hormigones debido a la mayor cantidad de pasta que presentan aquellos, lo que hace que la matriz tenga una menor cantidad de áridos y de menor tamaño y más pasta de cemento que genera un menor impedimento para el paso de electrones por su interior, y así, se puede obtener una mayor conductividad eléctrica.
- La capacidad piezoresistiva está muy relacionada con la humedad o contenido de agua líquida de los poros, la cual va disminuyendo al evaporarse a medida que se aumenta la temperatura llegando a perderse cuando se alcanzan los 105°C y se elimina el agua libre de la microestructura.
- Este hecho no ocurre en morteros que contienen microfibras como funcionalización, manteniendo esta propiedad eléctrica cuando se pierde el agua libre, demostrando la posible viabilidad de su utilización a la hora de obtener materiales que cumplan con las propiedades requeridas de self-sensing.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Long Lasting Reinforced Concrete for Energy Infrastructure under Severe Operating Conditions (LORCENIS). <https://cordis.europa.eu/project/rcn/203252/factsheet/en> Consultado el 12/6/19
- [2] Instrucción Española del Hormigón Estructural (EHE-08) Capítulo VI. Artículo 31 https://www.fomento.gob.es/recursos_mfom/capituloviborde.pdf Consultado el 6/5/19
- [3] M. Burón, J. Fernández, L. Garrido. Hormigón autocompactante. Criterios para su utilización. Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA). N° 887 (2006) 52-64
- [4] Especificaciones y directrices para el hormigón autocompactable-HAC. www.efnarc.org Consultado el 7/5/19
- [5] Instrucción Española del Hormigón Estructural (EHE-08) Anejo 17 https://www.fomento.gob.es/recursos_mfom/anejo17borde.pdf Consultado el 6/5/19
- [6] Asociación Española de Normalización y Certificación, UNE-EN 206-1:2008. Hormigón. Parte 1: Especificaciones, prestaciones, producción y conformidad. AENOR, Madrid, Spain, 2008
- [7] K. Holschemacher, Y. Klug. A Database for the Evaluation of Hardened Properties of SCC. LACER. N° 7 (2002)
- [8] A. Schwartzentruber, C. Catherine. Method of the Concrete Equivalent Mortar (CEM) - A new tool to design concrete containing admixture. Mater and Struct. Vol. 33 (2000) 475-482
- [9] F. J. Rubio-Hernández, J. F. Velázquez-Navarro, L. M. Ordóñez-Belloe. Rheology of concrete: a study case based upon the use of the concrete equivalent mortar. Mater and Struct. Vol. 46 (2013) 587-605
- [10] F. Azhari, N. Banthia. Cement-based sensors with carbon fibers and carbon nanotubes for piezoresistive sensing. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 34(7), (2012) 866-873.
- [11] S.J Lee, I. You, G. Zi, D. Yoo. Experimental Investigation of the Piezoresistive Properties of Cement Composites with Hybrid Carbon Fibers and Nanotubes. *Sensors (Basel, Switzerland)*, Vol. 17(11), (2017)
- [12] H. Li, J. Ou. Smart concrete, sensors and self-sensing concrete structures. Key Engineering Materials. Vol. 400-402 (2009) 69-80

- [13] E. Horszczaruk, P. Sikora, P. Lukowski. Application of nanomaterials in production of self-sensing concretes: contemporary developments and prospects. *Archives of Civil Engineering*, 62(3), (2016), 61-74
- [14] H. Torres-Silva, J.L. López-Bonilla Ingeniare. *Rev. Child. Ing.* Vol. 19 n° 1 Arica (2011) 67-75
- [15] C. A. Mayora-Curzio; L.V. Cremades; J. Cusido. El Grafeno: parte 1: estructura, propiedades y aplicaciones. “Dyna”, Maig, vol. 90, 3 (2015), 232-235
- [16] Entorno Empresarial. <https://entorno-empresarial.com/un-laser-de-luz-infrarroja-abriria-nuevas-posibilidades-para-el-uso-del-material-mas-delgado-del-universo/> Consultado el 25/5/19
- [17] B.T. Kelly. *Physics of graphite*. Applied Science (1981)
- [18] International Carbon Black Association (ICBA). Carbon Black User’s Guide. <http://www.cancarb.com/docs/pdf/carbon-black-user-guide.pdf> Consultado el 15/6/19
- [19] G. Chitra, P. Vetri, D. Vijayalakshmi. Carbon Black as an Additive in Conventional Concrete. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. Vol. 4, Issue 3 (2014)
- [20] Z. S. Metaxa, M. S. Konsta-Gdoutos, S. P. Shah. Mechanical Properties and Nanostructure of Cement-based Materials Reinforced with Carbon Nanofibers and Polyvinyl Alcohol (PVA) Microfibers. *American Concrete Institute*. Vol. 270 (2010) 115-124
- [21] G. Yildirim, M. H. Sarwary, A. Al-Dahawi, O. Öztürk, Ö. Anil, M. Sahmaran. Piezoresistive behavior of CF- and CNT-based reinforced concrete beams subjected to static flexural loading: Shear failure investigation. *Const. and Build. Matr.* 168 (2018) 266-279
- [22] C. G. N. Marcondes, M. H. F. Medeiros, J. Marques, P. Helene. Nanotubos de carbono en concreto de cemento Portland. Influencia de la dispersión en las propiedades mecánicas y en la absorción de agua. *Revista ALCONPAT*. Vol. 5 (2) (2015) 96-113
- [23] A.J.G. Zarbin. Química de (nano)materiais. *Química Nova*, Vol. 30 (6) (2007), 1469-1479
- [24] J. A. Hoheneder. Smart Carbon Nanotube/fiber and PVA Fiber-Reinforced Composites for Stress Sensing and Chloride Ion Detection. University of Wisconsin, Milwaukee (2012)

- [25] E. Horszczaruk, P. Sikora, P. Lukowski. Application of nanomaterials in production of self-sensing concretes: contemporary developments and prospects. De Gruyter. Vol. 62 (3) (2016) 61-73
- [26] J. Ou, B. Han. Piezoresistive Cement-based Strain Sensors and Self-sensing Concrete Components. Journal of Intelligent Material Systems and Structures. Vol. 20 (2009) 329-336
- [27] TRUCO. Smart Structures: nanotubos de carbono en el hormigón para diseñar estructuras inteligentes. Nº 19 (2015)
<https://helvia.uco.es/bitstream/handle/10396/12992/4.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Consultado el 5/6/2019
- [28] C. Andrade, R. D. Andrea. La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y de su durabilidad. Revista ALCONPAT. Vol. 1 (2) (2011), 90-98
- [29] H. K. Kim, I. S. Park, H.K. Lee. Improved piezoresistive sensitivity and stability of CNT/cement mortar composites with low water-binder ratio. Composite Structures. Vol. 116 (2014), 713-719
- [30] X. Yu, E. Kwon. Carbon Nanotube Based Self-sensing Concrete for Pavement Structural Health Monitoring (2012) <https://pdfs.semanticscholar.org/06c6/2821b0dbc1237fb16ed08a312d113e0f36f4.pdf> Consultado el 9/6/19
- [31] Asociación Española de Normalización y Certificación, UNE-EN 83988-1:2014. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 1: Método directo. AENOR, Madrid, Spain, 2014
- [32] S. Wen, D.D.L. Chung. Effect of stress on the electric polarization in cement. Cem. Concr. Res. Vol. 31 (2) (2001) 291-295
- [33] M. Zimmer, Q. Cheng, S. Li, J. Brooks, R. Liang, B. Wang, C. Zhang. Comparative Characterization of Multiscale Carbon Fiber Composite with Long and Short MWCNTs at Higher Weight Fractions. Journal of Nanomaterials. Vol. 6 (2012)
- [34] L. Yoo, H. Kim. Conductivities of graphite fiber composites with single-walled carbon nanotube layers. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing. Vol. 12 (4) (2011) 745-748
- [35] A. Linares, J.C. Canalda, M.E. Cagiao, M.C. García-Gutiérrez, A. Nogales, I. Martín-Gullón, J. Vera, T.A. Ezquerro. Broad-Band Electrical Conductivity of High Density Polyethylene Nanocomposites with Carbon Nanoadditives: Multiwall Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers. Macromolecules. Vol. 41 (2008), 7090-7097